



TITLE:

有機半導体中の電荷移動およびシングレットフィッション過程に関する分光学的研究( Abstract\_要旨 )

AUTHOR(S):

宮田, 潔志

---

CITATION:

宮田, 潔志. 有機半導体中の電荷移動およびシングレットフィッション過程に関する分光学的研究. 京都大学, 2015, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18822>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

( 続紙 1 )

京都大学	博 士（理 学）	氏名	宮田 潔志
論文題目	有機半導体中の電荷移動およびシングレットフィッション過程に関する分光学的研究		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>有機半導体を材料としたデバイス技術は無機材料にはない応用可能性があるため次世代のエレクトロニクスとして期待されている。しかし、有機半導体固体中のキャリア伝導機構や光励起状態ダイナミクスの分子論的な理解はまだ不十分であり、有機電界効果トランジスタの移動度や有機薄膜太陽電池の光電変換効率を支配している因子は必ずしも特定されていない。また、無機半導体と異なり、有機半導体ではサイト間の電子的結合と電子－格子相互作用の大きさが拮抗するため、後者の影響を十分考慮しなければならない。</p> <p>本論文では、キャリアの高移動度を示すために特に最近注目されている有機半導体であるジナフトチエノチオフェン薄膜とルブレ単結晶に注目し、(1) 基本的なデバイスである有機電界効果トランジスタにおける正孔の電子状態、および (2) 有機薄膜太陽電池の初期過程で重要となる光励起状態とそのダイナミクスについての分光学的な研究を行った。本論文は以下の7章から構成されている。</p> <p>第一章では、緒言として有機半導体デバイスの歴史をまとめ、デバイス中でのキャリアの状態や光励起状態とそのダイナミクスの分子論的理解が重要であることが述べられている。また、その理解には電子－格子相互作用を適切に考慮することが不可欠であることを踏まえ、本論文の目的と意義が記されている。</p> <p>第二章では、本論文の基礎となる分子集合体のエネルギー構造の量子化学的な記述方法が概説されている。一般的な多核多電子系の取り扱いから始め、分子集合体のハミルトニアンの記述と電子－格子相互作用を取り込んだ記述法についても述べられている。また、有機固体中の電子ダイナミクスの基本と、本論文で注目する有機固体特有のダイナミクスであるシングレットフィッションに関する研究動向が記され、本論文の当該研究分野における位置づけが明確にされている。</p> <p>第三章では、本研究で用いた実験手法の原理について記述されている。前半では有機電界効果トランジスタの動作原理と移動度測定、キャリアの電子吸収スペクトルを観測する電荷変調分光の原理の記述があり、後半では時間分解分光のための超短パルス光の発振原理とその取扱い、および過渡吸収分光法の実験原理が概説されている。</p> <p>第四章では、ジナフトチエノチオフェンおよびそのアルキル誘導体を用いた薄膜トランジスタについて、電荷変調分光から得たキャリアの電子吸収スペクトルと微視的な電荷移動効率であるトランスファー積分の相関が議論されている。分子集合体の電子吸収スペクトルの解析で用いられる励起子理論をホールの吸収スペクトルの問題に拡張し、電子－格子相互作用をあらわにとりこんだ解析を適用することでアルキル鎖修飾によるトランスファー積分の増大を半定量的に見積もることに成功している。</p> <p>第五章では、電荷変調反射スペクトルの光学干渉解析により単結晶材料を用いた有機電界効果トランジスタ内のキャリアの電子吸収スペクトルを抽出する方法論が検討</p>			

(続紙 2 )

されている。ルブレ単結晶トランジスタを対象として、得られた電荷変調反射スペクトルの入射角度依存性を4×4特性マトリックス法を用いた多層膜モデルに立脚した解析を行い、キャリアの電子吸収スペクトルを抽出することに成功している。

第六章では、ルブレ単結晶のシングレットフィッシュン過程について、そのダイナミクスにおける格子振動の役割が議論されている。過渡吸収分光により測定したダイナミクスの温度依存性と低温下で観測されたコヒーレントフォノンの解析から、ルブレ単結晶のシングレットフィッシュンにおいては複数の格子振動モードが結合しており、励起状態のポテンシャル面における波束ダイナミクスとしてシングレットフィッシュン過程を捉える必要性があることが明らかとなった。これにより熱活性型シングレットフィッシュンの起源を解明することができ、電子－格子相互作用を考慮することでシングレットフィッシュンの統一的な描像を得ることが示されている。

第七章では、本研究内容の総括が記されている。

#### (論文審査の結果の要旨)

本論文は、有機半導体における正孔の電子状態、および励起子のダイナミクスに関する研究である。正孔の電子状態に関しては電界効果によりジナフトチエノチオフェンおよびそのアルキル誘導体に正孔を注入し、その電子遷移スペクトルが分子の集合体構造によってどのように変化するかに着目した。電子－格子相互作用を考慮した励起子理論を正孔の電子遷移に適用し、スペクトル形状のシミュレーションから分子固有のトランスファー積分を求めた。また、これと電流－電圧曲線から得られた巨視的な電荷移動度とを比較することにより、多結晶薄膜中での電荷輸送はむしろ薄膜の巨視的な構造や粒界による影響が大きいことを実証した。このことは自明のことのようには考えられてきたが、結晶内の分子間電荷トランスファー積分という微視的な量と移動度という巨視的な量を同じデバイスで測定することにより、明確にすることができたという点で高い意義が認められる。

また、励起子ダイナミクスにおいては、ルブレ単結晶を対象とした広い波長範囲で精密な過渡吸収測定を行い、超高速のシングレットフィッシュン過程の研究を行った。特に、励起一重項、および励起三重項状態に特有な振動モードがコヒーレントに励起されることを明らかにし、従来、電子状態間の結合定数やエネルギー差といった静的な量から議論されていたシングレットフィッシュン機構に関して原子核の運動がどのように関与しているかを実験的に初めて明らかにした研究であり、その学術的意義は高い。

以上のことから、本論文は、有機半導体であるジナフトチエノチオフェン、およびルブレを対象とし、精緻な測定と解析により正孔の輸送、シングレットフィッシュン過程における従来には得られなかった分子論的描像を獲得するのに成功しており、博士(理学)の学位論文として価値あるものと認められる。

また、平成27年1月13日に論文内容とそれに関連した口頭試問を行った。その結果、合格と認めた。

要旨公表可能日：                      年                      月                      日以降